



⑪ 1.596.879

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 178.309 - Paris.
②② Date de dépôt 13 décembre 1968, à 17 h.
Date de l'arrêté de délivrance 22 juin 1970.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 31 juillet 1970 (n° 31).
⑤① Classification internationale C 09 b//A 61 k.
- ⑤④ **Nouvelle composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains.**
- ⑦② Invention : Grégoire Kalopissis, Jean Gascon, Jacqueline Fargette épouse Gallien, Andrée Ormancey épouse Bugaut et Hubert Gaston-Breton.
⑦① Déposant : Société Anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France (Paris).

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8^e).

- ③① Priorité conventionnelle :
- ③② ③③ ③① *Brevet déposé dans le Grand-Duché de Luxembourg, le 15 décembre 1967, n° 55.116 et brevet additionnel déposé le 23 août 1968, n° 56.759 au nom de la demanderesse.*

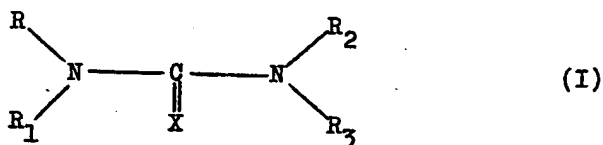
On sait qu'il est connu d'utiliser pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, des compositions tinctoriales contenant des colorants d'oxydation et en particulier des dérivés di-aminés ou amino-hydroxylés, en position ortho ou para, des noyaux benzéniques, naphtaléniques ou hétérocycliques. On sait également que pour améliorer la stabilité à la lumière et aux intempéries des teintures obtenues avec certaines des bases ci-dessus mentionnées, on a déjà utilisé des coupleurs ; en particulier, on a déjà associé à des para-diamines aromatiques des dérivés phénoliques, des di-cétones ou des pyrazolones.

La présente invention a pour but de proposer une nouvelle classe de coupleurs utilisables avec les différents colorants d'oxydation connus.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau
15 que constitue une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et,
en particulier, pour cheveux humains, essentiellement caractérisée par
ce fait qu'elle contient :

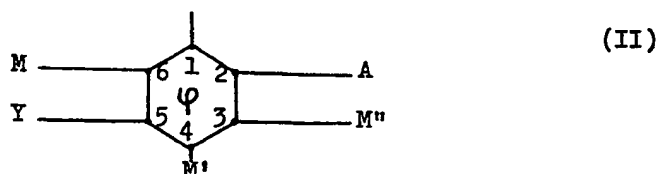
1°) au moins une base constituée par un colorant d'oxydation pris dans le groupe formé par les composés qui comportent deux groupes amino ou un groupe amino et un groupe hydroxy, fixés en position ortho ou para, ou bien sur des noyaux aromatiques et, en particulier, sur des noyaux benzéniques ou naphthaléniques ou bien sur des noyaux hétérocycliques et, en particulier, sur des noyaux pyridiniques ;

2°) et au moins un coupleur de formule :



30 formule dans laquelle X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NH ; R et R₃ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, un radical CH₂CONH₂ ou un radical CH₂CON (C₂H₅)₂ ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur, un radical aryl éventuellement substitué et, en particulier, un radical benzénique ou naphthalénique ou encore tous les radicaux qui sont possibles pour le radical R₁ et qui sont explicités ci-après ; R₁ représente :

a) ou bien un radical benzénique de formule :

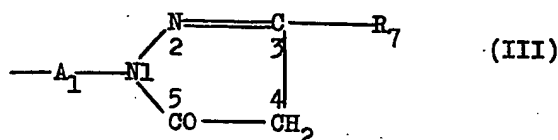


dans laquelle A peut représenter un groupe hydroxy, auquel cas Y représente un radical alcoxy inférieur, ou bien A peut représenter un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy, auquel cas Y représente un radical hydroxy ou un radical NR_5R_6 , R_5 et R_6 représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur ou un radical aryl, avec la restriction qu'ils ne sont jamais simultanément des radicaux aryl ; M, M' et M'' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe amino, un groupe alkyl inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un atome d'halogène ou un groupe aryl et, en particulier, un groupe benzénique ou naphthalénique ;

b) ou bien un radical hétérocyclique dérivé d'un cycle benzénique par le remplacement d'au moins un des groupes CH par un atome d'azote, le rattachement de ce radical à l'atome d'azote qui porte le radical R_1 dans la formule (I) étant effectué par la position 1 et le ou les atomes d'azote qui figurent dans le radical hétérocyclique étant placés en positions 2, 4 ou 5 ;

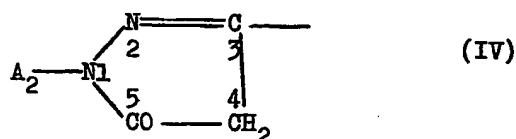
c) ou bien un radical naphtol ou naphtyl-amine, substitué ou non ;

d) ou bien un radical de formule :



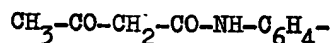
formule dans laquelle A_1 représente un groupe aryl et en particulier un noyau benzénique et R_7 représente un radical aryl ou alkyl inférieur ;

e) ou bien un radical de formule :

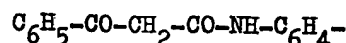


formule dans laquelle A_2 représente un radical aryl ou alkyl inférieur ;

f) ou bien un radical acéto-acétanilide de formule :



ou un radical benzoyl-acétanilide de formule :



Parmi les bases que l'on peut avantageusement utiliser avec les coupleurs de formule (I) il convient de mentionner la paraphénylène-

diamine, la paratolylène-diamine, le para-amino-phénol, la para-amino-N-N-diméthyl-aniline, la 4,4'-diamino-diphényl-amine, la 4-amino-diphénylamine, la 4-amino-4'-oxydiphényl-amine, le para-diamino-anisole, la 2,3-diamino-pyridine, la 2,5-diamino-pyridine, la 2-diéthyl-amino-5-
5 amino-pyridine, la 5,5'-diamino-bis-(2-pyridyl)amine.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans ce fait que, dans la composition tinctoriale selon l'invention, le rapport entre la concentration en fonctions base et la concentration en fonctions coupleur est compris entre 1:4 et 1:1.

10 La composition tinctoriale selon l'invention est mise en oeuvre, de façon habituelle, en utilisant un pH compris entre 7 et 11, ce pH étant obtenu par exemple à l'aide d'ammoniaque et en réalisant l'application sur les cheveux en présence d'une solution oxydante qui est de préférence une solution d'eau oxygénée.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut contenir en outre d'autres colorants utilisables dans les mêmes conditions, tels que des colorants directs (par exemple colorants azoïques, anthraquinoniques, métallifères) ou des colorants obtenus par des associations de bases et de coupleurs autres que celles qui font l'objet de la présente
20 invention.

La composition tinctoriale selon l'invention peut contenir également des agents mouillants, des agents dispersants, des agents de pénétration et tous autres ingrédients habituellement utilisés dans les teintures pour cheveux. Elle peut être représentée sous forme de solution
25 aqueuse ou encore sous forme de crème ou de gel.

Il convient de remarquer que le fait de remplacer un coupleur aminé par son uréine ou thio-uréine provoque pour une base donnée, un changement de nuance du colorant obtenu dans le sens rouge, violet, bleu, vert.

30 Ce coupleur permet, à partir de dérivés phénoliques d'obtenir des teintures dont les nuances sont proches de celles que l'on obtient avec des méta-diamines. Or, on sait que ces méta-diamines donnent lieu à des teintures de solidité, en général, médiocre.

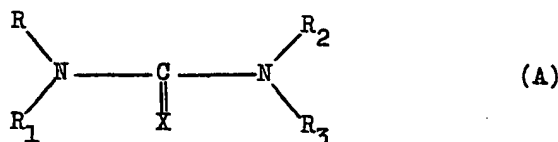
Un des avantages essentiels de la composition tinctoriale selon
35 l'invention est de conserver les qualités habituelles des colorants d'oxydation qui servent de base et, en particulier, une solidité parfaite au lavage à l'eau et avec les détergents habituels, tout en procurant une solidité exceptionnelle à la lumière et aux intempéries. Il convient de préciser en particulier que lorsqu'il existe une dégradation due
40 à l'action prolongée de la lumière ou des intempéries, dégradation qui reste toujours très modérée, elle consiste uniquement en un éclaircissement de la teinture sans que la nuance soit altérée. On sait que dans la conception des teintures capillaires, cet avantage est essentiel car un éclaircissement de la teinte est acceptable alors qu'un changement

de la nuance ne l'est pas.

La présente invention a également pour objet un nouveau procédé de teinture pour cheveux humains, essentiellement caractérisé par ce fait qu'après avoir ajouté de l'eau oxygénée à une composition tincto-
5 riale telle que définie ci-dessus, on l'applique sur les cheveux qui sont ensuite rincés, lavés au shampooing et séchés.

La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les composés de formule :

10

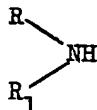


15 formule dans laquelle X représente un atome d'oxygène ou de soufre ; R et R₃ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyl inférieur, un radical -CH₂CONH₂ ou un radical -CH₂CON (C₂H₅)₂ ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur, un radical aryl éventuellement substitué et, en particulier,
20 un radical benzénique ou naphthalénique ou encore le radical R₁ ; R₁ représente un radical diméthylamino-3 phényle, diméthyl-2,4 hydroxy-3 phényle, hydroxy-3 méthoxy-6 phényle ou méthyl-4 hydroxy-3 phényle.

Parmi les composés répondant à la formule générale (A) on peut citer en particulier : la diméthylamino-3-phénylurée, 1'(hydroxy-3, méthoxy-6)phénylurée, la (diméthyl-2,4-hydroxy-3)phénylurée, la diméthylamino-3 phénylthiourée, 1'(hydroxy-3, méthoxy-6)phénylthiourée, la (diméthyl-2,4-hydroxy-3)phénylthiourée, la (méthyl-4, hydroxy-3)phénylthiourée.
25

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (A), caractérisé par le fait qu'on fait
30 réagir un sel d'une amine de formule :

35



sur un isocyanate alcalin ou un isothiocyanate alcalin, suivant que l'on désire obtenir un composé (A) où X désigne un atome d'oxygène ou un composé (A) où X désigne un atome de soufre.

40 On va décrire maintenant, à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, plusieurs exemples de préparation et d'application.

EXEMPLE 1Préparation de la diméthylamino-3 phénylurée

On dissout 27,2 g (0,2 mole) de diméthylamino-3 aniline dans 200 cm³ d'une solution normale d'acide chlorhydrique. On ajoute en 30 minutes environ 16,2 g (0,2 mole) d'isocyanate de potassium dissout dans environ 250 cm³ d'eau. On porte ensuite à l'ébullition et laisse refroidir une nuit. On sépare par filtration des cristaux blancs, qu'on reprend dans 800 cm³ d'eau bouillante. Après filtration et refroidissement on obtient un produit cristallisé de point de fusion 123°C.

10

EXEMPLE 2Préparation de 1'(hydroxy-3 méthoxy-6) phénylurée

On dissout 50 g (0,36 mole) d'amino-3 méthoxy-4 phénol dans 225 cm³ d'une solution chlorhydrique 1,6 N. On ajoute à cette solution refroidie à 0° 0,432 mole d'isocyanate de potassium. Après 10 minutes, onessore 63,4 g d'(hydroxy-3 méthoxy-6) phénylurée qui, après recristallisation dans le méthanol, fond à 193,5°C.

15

EXEMPLE 3Préparation de 1'(hydroxy-3 méthoxy-6) phénylthiourée

On dissout 6,95 g (0,05 mole) d'amino-3 méthoxy-4 phénol dans 10 cm³ d'une solution chlorhydrique 5 N. A cette solution, on ajoute peu à peu, sous reflux, 5 g (0,05 mole) d'isocyanate de potassium dissout dans 5 cm³ d'eau.

20

Après une heure de chauffage, on abandonne le mélange réactionnel quelques heures à la température ambiante, on refroidit et on essore 6 g d'(hydroxy-3 méthoxy-6) phénylthiourée, qui, après recristallisation dans le méthanol fond à 188°5 C.

25

EXEMPLE 4Préparation de la (diméthyl-2,4 hydroxy-3)phénylurée

On dissout 41,6 g (0,24 mole) de chlorhydrate d'amino-3 diméthyl-2,6-phénol dans 420 cm³ d'eau à 50°C. On ajoute à cette solution 26 g (0,32 mole) d'isocyanate de potassium, on maintient quelques minutes le mélange réactionnel à cette température, puis on refroidit et on essore 40 g de (diméthyl-3,4 hydroxy-3) phénylurée qui, après recristallisation dans un mélange éthanol-eau 1:1 fond à 212°C.

30

35

EXEMPLE 5Préparation de la (diméthyl-2,4 hydroxy-3) phénylthiourée

On dissout 6,85 g (0,05 mole) d'amino-3 diméthyl-2,6 phénol dans 10 cm³ d'une solution chlorhydrique 5 N. A cette solution préalablement portée à l'ébullition on ajoute peu à peu 5 g (0,05 mole) d'isothiocyanate de potassium dissout dans 5 cm³ d'eau. Après une heure de chauffage, on abandonne le mélange réactionnel pendant quelques heures, puis refroidit et on essore 7 g de (diméthyl-2,4 hydroxy-3)phénylthiourée qui, après recristallisation dans un mélange éthanol-eau 1 : 1, fond à 203°C.

40

EXEMPLE 6Préparation du méthyl-4-hydroxy-3-phénylthiourée

On mélange à froid et dans l'ordre :

	méthyl-2-amino-5-phénol	31 g
5	eau	50 cm ³
	acide chlorhydrique 19 Bé	20 cm ³
	thiocyanate de potassium	31 g

On élève lentement la température du mélange de façon à l'amener en une heure à la température d'ébullition, température qui est ensuite maintenue pendant 2 heures.

On laisse refroidir en agitant.

Le précipité formé par refroidissement est filtré et essoré.

P.F (point de fusion) = 202°C.

Le produit brut est recristallisé dans 450 cm³ d'eau bouillante où il est presque totalement soluble. Par refroidissement de la solution filtrée, on obtient un précipité cristallin de P.F = 202°C. Une seconde cristallisation ne change pas ce point de fusion.

EXEMPLE 7

On prépare une solution du coupleur en dissolvant 1,79 g de diméthylamino-3 phénylurée dans un mélange A ayant la composition suivante :

	- alcoyl-éther sulfate de sodium condensé avec	
	2 moles d'oxyde d'éthylène	20 g
	- solution d'ammoniaque (densité = 0,9)	10 g
	- solution de bisulfite de sodium (densité = 1,32)	1 g
25	- acide éthylène diamine tétra acétique	0,2 g
	- eau q.s.p (quantité suffisante pour)	100 g

Cette solution a un pH voisin de 10,5.

On prépare une solution de base en dissolvant 1,24 g de diamine-2,5 toluène dans 100 g du mélange A.

On mélange d'abord une partie de la solution du coupleur avec une partie égale de la solution de base. Puis, au moment de l'emploi, on ajoute à une partie de cette composition une quantité égale de solution d'eau oxygénée contenant 6 % de H₂O₂ (solution dite "à 20 volumes"), et on applique le mélange sur des cheveux gris naturels. Après 20 à 30 minutes de contact à température ambiante, on rince à l'eau, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche les cheveux.

On obtient une teinte VERT MOYEN.

EXEMPLE 8

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant comme base 1,60 g de diamino-2,5 chlorobenzène.

On obtient une teinte VERT BLEU MOYEN.

EXEMPLE 9

On prépare une solution du coupleur en dissolvant 1,79 g de diméthylamino-3 phénylurée dans un mélange ayant la composition suivante :

- alcoyl-éther sulfate de sodium condensé avec
- 5 2 moles d'oxyde d'éthylène 20 g
- ammoniacale q.s.p pH 7,5
- solution de bisulfite de sodium
(densité = 1,32) 1 g
- acide éthylène-diamine-tétra-acétique 0,2 g
- 10 - eau q.s.p 100 g

On prépare une solution de base en dissolvant 2,4 g de sulfate de diamino-2,5 anisol dans 100 g de ce mélange. On opère ensuite comme indiqué à l'exemple 7.

On obtient une teinte VERT MOYEN.

15 EXEMPLE 10

On prépare la solution suivante :

- (hydroxy-3 méthoxy-6)phénylurée 0,455 g
- para-toluylènediamine 0,3 g
- lauryl sulfate d'ammonium à 20 % d'alcool gras ... 20 g
- 20 - acide éthylène diamine tétra-acétique 0,3 g
- ammoniacale à 20 % 10 g
- bisulfite de sodium 1 g
- eau q.s.p 100 g

Cette solution, mélangée poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes, appliquée 30 minutes sur cheveux 100 % blancs, donne un BLEU GRIS LEGEREMENT VIOLECE.

EXEMPLE 11

On prépare la solution suivante :

- (hydroxy-3 méthoxy-6) phénylthiourée 0,495 g
- 30 - para-toluylènediamine 0,3 g
- lauryl-sulfate d'ammonium à 20 % d'alcool gras ... 20 g
- acide éthylène diamine tétra-acétique 0,3 g
- ammoniacale à 20 % 10 g
- bisulfite de sodium 1 g
- 35 - eau q.s.p 100 g

Cette solution, mélangée poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes, appliquée 30 minutes sur cheveux 100 % blancs, donne un BLEU GRIS.

EXEMPLE 12

40 On prépare la solution suivante :

- diméthyl-2,4 hydroxy-3 phénylurée 0,49 g
- para toluylènediamine 0,3 g
- lauryl sulfate d'ammonium à 20 % d'alcool gras ... 20 g
- acide éthylène diamine tétra-acétique 0,3 g

- ammoniaque à 20 % 10 g
- bisulfite de sodium 1 g
- eau q.s.p 100 g

Cette solution, mélangée, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée 5 à 20 volumes, appliquée 30 minutes sur cheveux 100 % blancs, donne un VIOLET BLEU.

EXEMPLE 13

On prépare la solution suivante :

- paratoluyène diamine 1 g
- 10 - chloroparaphénylène diamine 0,4 g
- résorcine 0,1 g
- (diméthyl-2,4 hydroxy-3 phényl) urée 1,9 g
- lauryl sulfate d'ammonium à 20 % d'alcool gras 20 g
- acide éthylène diamine tétra-acétique 0,3 g
- 15 - ammoniaque à 20 % 10 g
- bisulfite de sodium à 40 % 1 g
- eau q.s.p 100 g

Cette solution, mélangée poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes, appliquée 30 minutes sur cheveux 100 % blancs, donne un 20 ACAJOU VIOLECE.

EXEMPLE 14

On prépare la solution suivante :

- paratoluyène diamine 1 g
- dichlorhydrate de 2,5-diamino 4-méthyl méthoxy-
- 25 benzène 0,2 g
- résorcine 0,1 g
- (amino-3 phényl)urée chlorhydrate 3 g
- lauryl sulfate d'ammonium à 20 % d'alcool gras 20 g
- acide éthylène diamine tétra-acétique 0,3 g
- 30 - ammoniaque à 20 % 10 g
- bisulfite de sodium à 40 % 1 g
- eau q.s.p 100 g

Cette solution, mélangée poids pour poids, avec de l'eau oxygénée à 20 volumes, appliquée 30 minutes sur cheveux 100 % blancs, donne un 35 BRUN VERT.

EXEMPLE 15

On prépare une solution du coupleur en dissolvant 1,52 g de N-(hydroxy-3 phényl)-urée dans un mélange A ayant la composition suivante :

- alcoyl-éther sulfate de sodium condensé avec
- 40 2 moles d'oxyde d'éthylène 20 g
- solution d'ammoniaque (densité = 0,9) 10 g
- solution de bisulfite de sodium
- (densité = 1,32) 1 g
- acide éthylène-diamine-tétra-acétique 0,2 g

- eau q.s.p 100 g

Cette solution a un pH voisin de 10,5.

On prépare une solution de base en dissolvant 1,08 g de diamino-1,4-benzène dans 100 g du mélange A. Elle a un pH voisin de 10,5.

- 5 On mélange d'abord une partie de la solution du coupleur avec une partie égale de la solution de base. Puis, au moment de l'emploi, on ajoute à une partie de cette composition une quantité égale de solution d'eau oxygénée contenant 6 % de H_2O_2 (solution dite "à 20 volumes"), et on applique le mélange sur des cheveux gris naturels. Après 20 à 30 minutes de contact à température ambiante, on rince à l'eau, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche les cheveux.

On obtient une teinture VIOLET FONCE particulièrement solide à la lumière et aux intempéries, lesquelles ne provoquent aucun changement sensible de la nuance.

15

EXEMPLE 16

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant :

Coupleur : N-(méthyl-4, hydroxy-3 phényl)-urée 1,66 g
Base : diamino-2,5-anisol sulfate 2,36 g

- 20 On obtient une teinture BLEU FONCE, très solide à la lumière et aux intempéries.

EXEMPLE 17

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant :

- 25 Coupleur : N-(hydroxy-3, phényl)-thiourée 1,68 g
Base : amino-4, (N-éthyl, N-carbamyl-méthyl)-aniline .. 1,97 g.

On obtient une teinture BLEU MOYEN, particulièrement solide à la lumière et aux intempéries, lesquelles ne provoquent aucun changement sensible de la nuance.

30

EXEMPLE 18

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant :

Coupleur : N-(méthyl-4, hydroxy-3, phényl)-urée 1,66 g
Base : amino-4, phénol 1,09 g

- 35 On obtient une teinture ACAJOU CLAIR, de solidité à la lumière et aux intempéries nettement supérieure à celle que donne le coupleur non substitué à l'azote ; la nuance reste inaltérée.

EXEMPLE 19

- 40 On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7 mais en utilisant :

Coupleur : N-(méthyl-4, amino-3, phényl)-thiourée 2,00 g
Base : diamino-2,5-toluène 1,22 g

On obtient une teinture VERT FONCE ce qui constitue un changement de nuance intéressant par rapport à la teinture que donne le coupleur dont

les groupes amino ne sont pas substitués.

EXEMPLE 20

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant :

- 5 Coupleur : N-(hydroxy-3, phényl)-urée 1,52 g
 Base : Chloro-1, diamino-2,5, benzène 1,435 g

On obtient une teinture POURPRE ROUGE MOYEN, ce qui constitue une nuance intéressante par rapport à la teinture que donne le méta-amino-phénol employé comme coupleur avec la même base (châtain).

10

EXEMPLE 21

On prépare une solution A1 ayant la composition suivante :

- Coupleur : Bis-N,N'-(hydroxy-3 phényl)-urée 2,32 g
 Solution d'ammoniaque (densité = 0,9) 10 cm³
 Eau q.s.p 100 cm³

15

On prépare une solution A2 ayant la composition suivante :

- Base : méthyl-3, amino-4 [N-éthyl, N-β(méthylsulfamido)-éthyl] aniline sulfate 2,88 g
 Solution d'ammoniaque (densité 0,9) 10 cm³
 Eau q.s.p 100 cm³

20

On mélange d'abord une partie de la solution A1 avec une partie égale de la solution A2.

On ajoute alors l'oxydant et on utilise le mélange comme il a été indiqué à l'exemple 7.

On obtient une teinture VERT CLAIR.

25

EXEMPLE 22

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 21 mais en utilisant :

- Coupleur : N-(hydroxy-3, phényl)-urée 2,00 g
 Base : méthyl-3, amino-4, (N-éthyl, N-carbamylméthyl)-aniline 2,00 g

30

On obtient une teinture BLEU MOYEN, ce qui constitue une nuance intéressante par rapport à la teinture que donne le méta-aminophénol utilisé avec la même base (châtain) ; la teinture a également une solidité accrue à la lumière.

35

EXEMPLE 23

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 21 en utilisant le même coupleur qu'à l'exemple 21 (2,32 g) et la même base qu'à l'exemple 22 (2,00 g).

On obtient une teinture BLEU FONCE dont la nuance est parfaitement

40

solide à la lumière.

EXEMPLE 24

On prépare des solutions de coupleurs comme il a été indiqué aux exemples 21 et 22. On mélange ces deux solutions en proportions quelconques. En ajoutant à une partie de ce mélange :

- une partie égale de la solution de base décrite à l'exemple 22,
 - puis deux parties de solution à 6 % d'eau oxygénée, on obtient, suivant les proportions respectives des deux coupleurs mélangés, toutes les couleurs de BLEU allant d'une clarté moyenne à la plus foncée. Les
- 5 solidités sont maintenues.

EXEMPLE 25

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 21 mais en utilisant :

10	Coupleur : N-(hydroxy-3, phényl), N'-(méthyl-4', hydroxy-3', phényl)-urée	2,56 g
	Base : diamino-2,5, toluène	1,22 g

On obtient une teinture POURPRE MOYEN.

EXEMPLE 26

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 21 mais en utilisant :

15	Coupleur : Bis-N, N'-(hydroxy-3, phényl)-thiourée	2,6 g
	Base : méthyl-3, amino-4, (N-éthyl, N-carbamyl)-méthylaniline	2,0 g

On obtient une teinture BLEU FONCE, dont la nuance est très stable

20 à la lumière.

EXEMPLE 27

Avec les mêmes intermédiaires qu'à l'exemple 26 on prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7.

La teinture obtenue est identique à la précédente et de solidité

25 comparable.

EXEMPLE 28

Selon le mode opératoire de l'exemple 21, on utilise comme coupleur une solution de 2,7 g de Bis-N, N-(méthyl-4, hydroxy-3, phényl)-urée avec une solution de base identique à celle de l'exemple 26.

On obtient une teinture BLEU POURPRE FONCE, dont la nuance est très stable à la lumière.

30

EXEMPLE 29

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7 mais en utilisant :

35	Coupleur : Bis-N, N'-carbamyl-méthyl-N, N'-(méthyl-4, hydroxy-3, phényl)-urée	4 g
	Base : diamino-2,5, toluène	2,44 g

On obtient une teinture BLEU VERT.

EXEMPLE 30

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué à l'exemple 7, mais en utilisant :

40	Coupleur : N-(hydroxy-2, méthoxy-5, phényl)-urée	1,85 g
	Base : diamino-1,4, benzène	1 g

On obtient une teinture BLEU FONCE.

EXEMPLE 31

On prépare une composition suivant le mode opératoire indiqué dans l'exemple 21 mais en utilisant :

Coupleur : N-(hydroxy-3, phényl) N'-(hydroxy-4', phényl)-

5 urée 2,32 g

Base : amino-4, N-éthyl N-(carbamy l méthyl) aniline 1,9 g

On obtient une teinture GRIS BLEU.

EXEMPLE 32

On prépare une solution de coupleur en dissolvant 1,82 g de méthyl-
10 4, hydroxy-3, phénylthiourée dans 100 g du mélange A décrit à l'exemple 7.

On prépare une solution de base en dissolvant 2,4 g de sulfate de 2,5-diamino anisol dans 100 g du même mélange.

En opérant comme il est indiqué à l'exemple 7, on obtient une tein-
15 ture BLEU FONCE.

Cette teinture est très solide à la lumière et aux intempéries, qui n'ont aucune influence sur sa nuance.

Il est bien entendu que les modes de réalisation ci-dessus décrits ne présentent aucun caractère limitatif et pourront recevoir toutes mo-
20 difications désirables, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

A titre d'exemple de colorants d'oxydation pouvant être utilisés avec les coupleurs selon l'invention, on peut citer les suivants :

a) Noyau benzénique portant deux groupes amino

- paraphénylène-diamine
- 25 paratolylène-diamine
- paraamino-N,N-diméthyl-aniline
- 4,4'-diamino-diphényl-amine
- 4-amino-diphényl-amine
- paradiamino-anisol
- 30 4-amino- 3-méthyl- N-éthyl-N-carbamy l-méthyl-aniline
- 4-amino-N-éthyl-N-carbamy l-méthyl-aniline
- 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N(N'N'-diéthyl)-carbamy l-méthyl-aniline
- 4-amino-N-éthyl-N-(N'N'-diéthyl)carbamy l-méthyl-aniline
- N-(4-amino-phényl) morpholine
- 35 N-(4-amino-phényl) pipéridine
- Acide N-méthyl-N-(4'-amino-phényl)β -amino-acétique
- 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-(β -méthyl-sulfamido-éthyl)
- aniline sulfate
- 1-3-diméthyl, 2-5-diamino-benzène
- 40 1-2-diméthyl, 3-6-diamino-benzène
- 4-chloro-2-5-diamino-toluène
- 2-4-diméthyl, 3-6-diamino-anisol

b) Noyau benzénique portant un groupe amino et un groupe OH

Para-amino-phénol

4-amino-4-oxydiphénylamine

c) Noyau pyridinique

5 2,3-diamino-pyridine

2,5-diamino-pyridine

2-diéthylamino-5-amino-pyridine

5,5'-diamino-bis (-2-pyridyl)-amine

10 6-hydroxy-4-méthyl-2,3-diamino-pyridine

6-méthoxy-2,3-diamino-pyridine

2-diméthylamino-5-diamino-pyridine

2-diméthylamino-5-amino-pyridine

2-méthylamino-5-amino-pyridine

15 2-éthyl-amino-5-amino-pyridine

2-amino-5-diméthylamino-pyridine

2-amino-5-méthylamino-pyridine

2-méthylamino-5-méthylamino-pyridine

20 A titre d'exemple de coupleurs de formule I, on peut citer les suivants :

R₁ = radical phényl

Chlorhydrate de N-(3-amino-phényl)urée

Chlorhydrate de N-(3-amino-phényl)thiourée

25 N-(3-hydroxy-phényl) thiourée

N-(4-méthyl-3-aminophényl)thiourée

Bis-N,N'(3-hydroxyphényl)urée

Bis-N,N'(3-hydroxyphényl)thiourée

N-(3-hydroxyphényl)N-(4'-méthyl-3-hydroxyphényl)urée

30 Bis-N,N'(4-méthyl-3-hydroxyphényl) urée

Bis-N,N'(carbamyl méthyl)-N,N'-(4'-méthyl-3-hydroxyphényl)urée

N-(2-hydroxy-5-méthoxyphényl)urée

35 N-(3-hydroxyphényl)-N'-(4'-hydroxyphényl)urée

Bis-N,N'-(3-amino-phényl) thiourée

R₁ = radical naphtol ou naphtylamine

7-uréido-2-naphtol

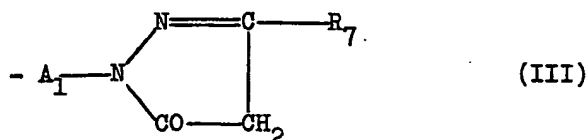
1-uréido-4-sulfo-8-naphtol

R₁ = radical acétanilide

40 4-benzoyl acétylamino phénylurée

4-acéto acétylamino phénylurée

R₁ = radical de formule :

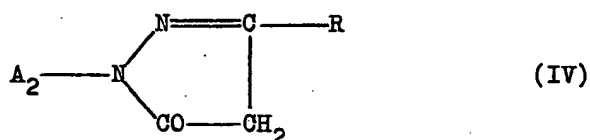


5

1-(3'-uréido)phényl-3-méthyl-pyrazol-5-one

R₁ = radical de formule :

10



1-phényl-3(3'-méthyl)-thiouréido-pyrazol-5-one

15

- R E S U M E -

La présente invention a pour objet :

A.- une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, essentiellement caractérisée par le fait

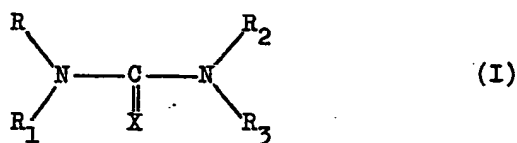
20 qu'elle contient :

- au moins une base constituée par un colorant d'oxydation pris dans le groupe formé par les composés qui comportent deux groupes amino ou un groupe amino et un groupe hydroxy, fixés en position ortho ou para, ou bien sur des noyaux aromatiques et, en particulier, sur des noyaux

25 benzéniques ou naphthaléniques, ou bien sur des noyaux hétérocycliques et, en particulier, sur des noyaux pyridiniques ;

- et au moins un coupleur de formule :

30

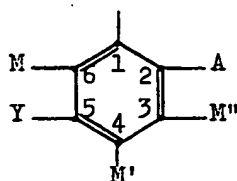


formule dans laquelle X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un

35 groupe NH ; R et R₃ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyl inférieur, un radical CH₂CONH₂ ou un radical CH₂CON (C₂H₅)₂ ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur, un radical aryl éventuellement substitué et, en particulier, un radical benzénique ou naphthalénique ou encore tous les radi-

40 caux qui sont possibles pour le radical R₁ et qui sont explicités ci-après ; R₁ représente :

a) ou bien un radical benzénique de formule :



(II)

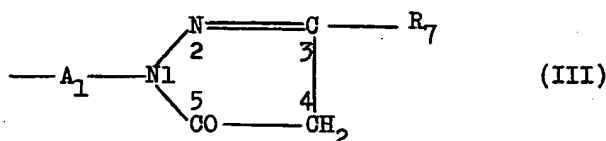
5

dans laquelle A peut représenter un groupe hydroxy, auquel cas Y représente un radical alcoxy inférieur, ou bien A peut représenter un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy, auquel cas Y représente un radical hydroxy ou un radical NR_5R_6 , R_5 et R_6 représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur ou un radical aryl, avec la restriction qu'ils ne sont jamais simultanément des radicaux aryl ; M, M' et M'' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe amino, un groupe alkyl inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un atome d'halogène ou un groupe aryl et, en particulier, un groupe benzénique ou naphthalénique ;

b) ou bien un radical hétérocyclique dérivé d'un cycle benzénique par le remplacement d'au moins un des groupes CH par un atome d'azote, le rattachement de ce radical à l'atome d'azote qui porte le radical R_1 dans la formule (I) étant effectué par la position 1 et le ou les atomes d'azote qui figurent dans le radical hétérocyclique étant placé en position 2, 4 ou 5 ;

c) ou bien un radical naphtol ou naphtylamine, substitué ou non ;
d) ou bien un radical de formule :

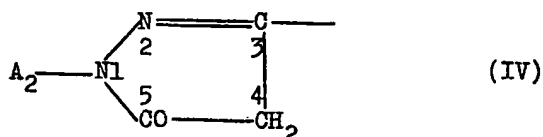
25



30 formule dans laquelle A_1 représente un groupe aryl et, en particulier, un noyau benzénique et R_7 représente un radical aryl ou alkyl inférieur ;

e) ou bien un radical de formule :

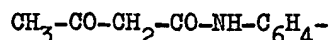
35



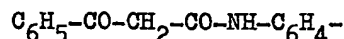
formule dans laquelle A_2 représente un radical aryl ou alkyl inférieur ;

f) ou bien un radical acéto-acétanilide de formule :

40

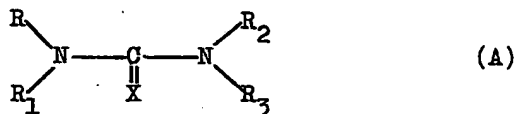


ou un radical benzoyl-acétanilide de formule :

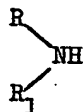


cette composition peut en outre présenter les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- 1.- le rapport entre la concentration en fonctions base et la concentration en fonctions coupleur est compris entre 1 : 4 et 1 : 1 ;
- 2.- la composition tinctoriale se présente sous forme d'une solution aqueuse, d'une crème ou d'un gel ;
- 5 3.- le pH de la composition tinctoriale est compris entre 7 et 11 ;
- 4.- la composition tinctoriale contient en outre d'autres colorants tels que des colorants utilisables dans les mêmes conditions comme colorants directs pour teindre les fibres kératiniques et, en particulier, des colorants azoïques, anthraquinoniques ou métallifères, ou des
- 10 colorants obtenus par association de bases et de coupleurs autres que celles visées sous A ;
- 5.- la composition tinctoriale contient des agents mouillants, des agents dispersants, des agents de pénétration et tous autres ingrédients habituellement utilisés dans les teintures pour cheveux ;
- 15 B.- procédé de teinture pour cheveux humains, essentiellement caractérisé par ce fait qu'après avoir ajouté de l'eau oxygénée à une composition tinctoriale telle que visée sous A, on l'applique sur les cheveux qui sont ensuite rincés, lavés au shampooing et séchés ;
- C.- le produit industriel nouveau que constituent les composés de formule :
- 20



- formule dans laquelle X représente un atome d'oxygène ou de soufre, R et
- 25 R₃ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyl inférieur, un radical -CH₂CONH₂ ou un radical -CH₂CON (C₂H₅)₂ ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl inférieur, un radical aryl éventuellement substitué et, en particulier, un radical benzénique ou naphthalénique ou encore le radical R₁ ; R₁ représente un radical
- 30 diméthylamino-3 phényle, diméthyl-2,4-hydroxy-3 phényle, hydroxy-3 méthoxy-6 phényle ou méthyl-4, hydroxy-3 phényle ; ce produit pouvant présenter les caractéristiques suivantes :
- 6.- le produit est la diméthylamino-3 phénylurée ;
- 7.- le produit est la diméthylamino-3 phénylthiourée ;
- 35 8.- le produit est 1'(hydroxy-3, méthoxy-6) phénylurée ;
- 9.- le produit est 1'(hydroxy-3, méthoxy-6) phénylthiourée ;
- 10.- le produit est la (diméthyl-2,4 hydroxy-3) phénylurée ;
- 11.- le produit est la (diméthyl-2,4 hydroxy-3) phénylthiourée ;
- 12.- le produit est la (méthyl-4, hydroxy-3) phénylthiourée ;
- 40 D.- un procédé de préparation des composés de formule (A), caractérisé par le fait qu'on fait réagir un sel d'une amine de formule :



dans laquelle R et R_1 ont la signification ci-dessus indiquée, sur un isocyanate alcalin ou sur un isothiocyanate alcalin suivant que l'on désire obtenir un composé (A) où X désigne un atome d'oxygène, ou un composé (A) où X désigne un atome de soufre.